

## SILICON PRODUCTION FROM SILICON CONTAINING GAS

Publication number: JP59162117

Publication date: 1984-09-13

Inventor: DEBITSUDO II UITSUTAA; MOHENDORA ESU BAWA

Applicant: TEXAS INSTRUMENTS INC

Classification:

- International: C01B33/02; C01B33/027; C01B33/03; C30B15/02;  
C30B15/04; C30B29/06; C01B33/00; C30B15/02;  
C30B29/06; (IPC1-7): C01B33/02; C30B15/04;  
C30B29/06; H01L21/18

- european: C01B33/027; C01B33/03; C30B15/02

Application number: JP19830241800 19831221

Priority number(s): US19820452173 19821222

Also published as:

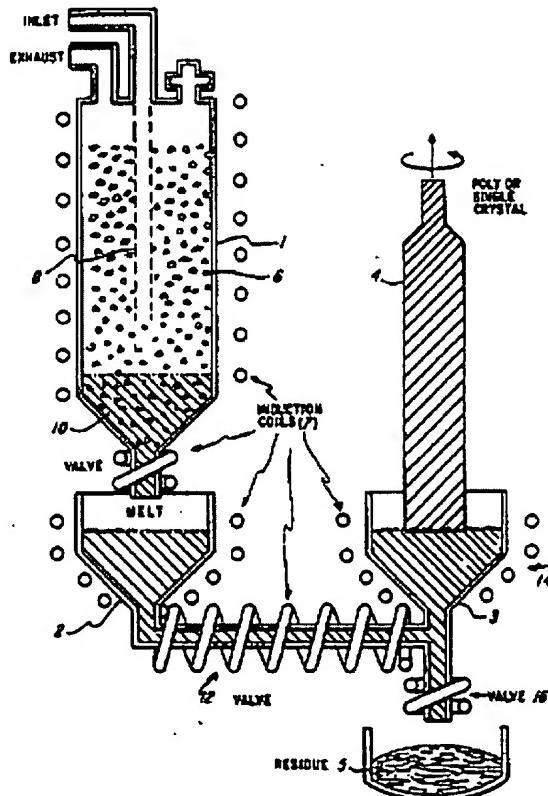
US4547258 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP59162117

Abstract of corresponding document: **US4547258**

Liquid silicon is deposited on a high surface area column of silicon nitride particles, by hydrogen decomposition of trichlorosilane. This is accomplished in an environment heated to a temperature in excess of the melting point of silicon. After deposition, the liquid silicon flows by gravity to a collection point. Preferably a liquid transfer system moves the silicon directly to a crystal pulling operation. The liquid transfer to immediate pulling conserves energy and allows for continual withdrawal of melt from the reactor. The immediate pulling provides additional purification and the crystal thus pulled is preferably used as feedstock for a final crystal pulling operation.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-162117

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup> C 01 B 33/02 C 30 B 15/04 29/06 // H 01 L 21/18	識別記号 7059-4G 7417-4G 7417-4G 6851-5F	序内整理番号 7059-4G 7417-4G 7417-4G 6851-5F	⑬ 公開 昭和59年(1984)9月13日 発明の数 2 審査請求 未請求
---	--	--	---

(全 8 頁)

⑭ 硅素含有ガスからの硅素生成方法

⑮ 特願 昭58-241800  
 ⑯ 出願 昭58(1983)12月21日  
 優先権主張 ⑰ 1982年12月22日 ⑱ 米国(US)  
 ⑲ 452173  
 ⑳ 発明者 デビッド・イー・ウイッター  
 アメリカ合衆国テキサス州リチ  
 ャードソン・ミストルトウ・ド  
 ライブ2011

㉑ 発明者 モヘンドラ・エス・パワ  
 アメリカ合衆国テキサス州プラ  
 ノ・ウインターブレース2609  
 ㉒ 出願人 テキサス・インスツルメンツイ  
 ンコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国テキサス州ダラ  
 ス・ノース・セントラル・エク  
 スプレスウェイ13500  
 ㉓ 代理人 弁理士 浅村皓 外2名

明細書の添付(内容に変更なし)  
 明細書

1. 発明の名称

硅素含有ガスからの硅素生成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 硅化珪素粒子からなるマトリックスを用意し、その硅化珪素粒子マトリックスの一部を通して硅素含有ガス混合物の流れを強制的に通し、然も前記硅化珪素粒子マトリックスを、前記ガス流が前記マトリックスを通過する間、硅素の溶融温度より高い温度へ加熱しておき、そして前記硅化珪素粒子マトリックスの底部で、前記ガス流から前記硅化珪素粒子に付着した液体珪素を収集する諸工程からなる、硅素含有ガス流から硅素を生成させる方法。

(2) ガス流がトリクロロシランと水素からなる前記第1項に記載の方法。

(3) 液体状態で収集した液体珪素を中間溶融物貯槽へ移し、その溶融物貯槽から珪素の棒を成長させる工程を更に含む前記第1項に記載の方法。

(4) 液体珪素を中間溶融物貯槽へ移す工程が、

化珪素からなるパイプを通して液体珪素を送ることからなる前記第3項に記載の方法。

(5) 硅素棒が多結晶質である前記第4項に記載の方法。

(6) 硅素棒が実質的に单結晶棒からなる前記第1項に記載の方法。

(7) 更に追加された中間的溶融物貯槽を有し、液体珪素が収集個所からそれら中間的溶融物貯槽へ交互にそれらの一つへ選択的に送られ、然も硅素凝固弁が収集個所と中間的溶融物貯槽との間に配置されている前記第6項に記載の方法。

(8) 硅化珪素粒子からなるマトリックスが、硅化珪素からなるるつぼ中に入れられている前記第1項に記載の方法。

(9) るつぼの全てが本質的に硅化珪素からなる前記第8項に記載の方法。

(10) 硅素棒を硅素の最終的溶融物中に入れ、その最終的溶融物から硅素の大きな单結晶を引き上げる後続工程を更に含む前記第3項に記載の方法。

(11) 中間的溶融物貯槽から硅素棒を引き上げる前

- に、その中間的溶融物貯槽へドープ剤不純物を導入する工程を更に含む前記第3項に記載の方法。
- (12) ガス混合物が更に酸素含有ガスを実質的な割合で含む前記第1項に記載の方法。
- (13) 酸素含有ガスが亜酸化珪素である前記第12項に記載の方法。
- (14) マトリックスを、珪素の融点の上50°Cより低い温度に保つ前記第1項に記載の方法。
- (15) 硅化珪素粒子からなるマトリックスを用意し、その硅化珪素粒子マトリックスの一部を通して珪素含有ガス混合物の流れを強制的に通し、然も前記ガス流が前記マトリックスを通過する間、前記硅化珪素粒子マトリックスを1300°Cより高い温度へ加熱し、そして周期的に前記硅化珪素粒子マトリックスを珪素の融点より高い温度へ加熱し、前記硅化珪素粒子マトリックスの底部で、前記ガス流から前記硅化珪素粒子に付着した液化珪素を収集する諸工程からなる、珪素含有ガス流から珪素を生成させる方法。
- (16) ガス流がトリクロロシランと水素とからなる

を炉中で直接反応させることにより生成させることができると、その珪素を300°CでHClと反応させるとトリクロロシランが形成される。この最初の処理工程により不純物の多くは冶金用珪素中に残留する。トリクロロシラン自体はろ過して再蒸留し、更にその純度を高めることができる。次にトリクロロシランを還元するとかなり高純度の元素状珪素が形成される。勿論、珪素を付着させる反応のために他の珪素化合物を用いることができる。本発明は一般に、珪素をガス相反応から付着する方法に適用することができる。

従来、気相からの珪素の付着は、例えば米国特許第4,213,937号に記載されているようにして達成することができ、その特許では珪素付着のための流動化床反応器が示されている。別の方針はいわゆる「シーメンス(Siemens)」法であつて、それには電気的に加熱された珪素フィラメント上でクロロシランを水素還元することが含まれている。第三の既知の珪素製造法(ユニオン・カーバイド(Union Carbide)法)では、自由空

前記第15項記載の方法。

- (17) 液体状態で収集した液体珪素を溶融物貯槽へ移し、そしてその溶融物貯槽から珪素の棒を成長させる工程を更に含む前記第15項に記載の方法。
- (18) 硅化珪素粒子のマトリックスが、本質的に硅化珪素からなるるつぼの中に入れられている前記第15項に記載の方法。

### 3.発明の詳細な説明

本発明は半導体級珪素の製造法に関する。

集積回路装置の製造で用いられるウエハ(wafer)が切り出される大きな珪素結晶は珪素溶融物から成長させる。その溶融物から引き上げられる結晶は、通常溶融物自体よりも実質的に純粋であるが、集積回路装置の製造で要求される極めて低い不純物濃度の結晶を引き上げるために、溶融物のための幅めて高純度の珪素出発材料を用いることが依然として必要である。本発明は、結晶の成長を行わせる珪素出発材料を与える改良された方法を教示するものである。

通常、冶金用級の珪素は、コークスとシリカと

間反応により生じた非常に細かなくほとんどコロイド状の)珪素が得られる。

本発明は新しく且つ気相反応とは異なつた珪素付着法を与える。本発明は珪素を固体ではなく液体として付着させる。即ち付着域は珪素の融点(1410°C)より高く保たれる。融点より高い珪素の付着は、既に刊行文献に記載されている〔M. パワ(Bawa), 「クロロシランの水素還元」 "Hydrogen Reduction of Chlorosilanes", Semiconductor Engineering Journal, 1, No 3, p. 42 (1980) 参照〕が、本発明はパワ論文では教示も示唆もされていない液体珪素付着の少なくとも二つの特徴を教示している。本発明では全表面積の大きな硅化珪素粒子の床上に、融点より高い珪素を付着させる。硅化珪素は珪素で漏らされるので、珪素は硅化珪素粒子床を通つて流下し、反応器の底部に集めることができる。融点より高い温度で珪素を付着させることに関する従来の技術は商業的に発展しなかつた。なぜならそのような反応器の形状に適した材料がなかつたか

らである。しかし本発明は塗化珪素反応器を用いることを教示するものであり、その反応器は同時に出願の特許出願(T I - 9349)に教示されている方法で形成された塗化珪素部品を全て含んでいてもよい。

従つて本発明の目的は、触点より高い温度で珪素を付着させるのに適した方法を与えることである。

触点より高くして珪素を付着させることは、一つには工程ガスの反応効率が珪素触点に非常に近いところで最大になるため望ましい。従つて液体付着法は、低温付着法より本来一層効果的である。従来法では1200°Cの近辺の温度で付着を達成するのが典型的なものである。

シーメンス法や或は流動化床法の如き従来の珪素付着法を用いた時、半導体級結晶の成長に伴う非常に重要な問題点は、中間的段階の珪素、即ち付着法で形成された多結晶質珪素を取り扱わなければならず、大気に曝さざるを得ず、この中間段階にある間に、最もしくない不純物を吸收するこ

結晶質又は单結晶珪素の第一の棒を引上げる。不純物凝縮がこの段階で起きるので、このようにして引かれた棒は、それが引き出された液体珪素より純粹になつてゐる。更に引かれた棒自身、表面積が小さく、従つて大きな表面積状の嵩ばつた珪素よりもはるかに安全に取り扱い且つ保存することができる。

本発明の一つの態様によれば、塗化珪素の大きな表面積のカラム上に、触点より高い温度で珪素を付着させるための手段が与えられる。この装置により、液体珪素をカラムの下にある貯槽へ重力により供給することができる。貯槽は結晶引上げ装置に連結されていて、結晶引上げ操作に対し珪素を再供給できるようにしてある。

付着のための手段は、塗化珪素の粒子を含んだ高純度塗化珪素の容器からなるのが好ましい。トリクロロシランと水素を、加熱した塗化珪素の入ったその容器中へ導入し、そこで水素還元反応にかける。この方法は塗化珪素粒子に液体珪素が付着する結果になる。並力による流れにより液体珪

とがあるということである。

従つて本発明の更に別の目的は、大きな表面積をもつ嵩ばつた中間段階の珪素を取扱う必要がない半導体級珪素の結晶成長法を与えることである。

珪素結晶引上げ機のための供給材料を調製するための従来の方法の更に別の問題点は、それらの方法は小規模な製造方法に本来あまり適したものではないということである。即ち、大きな多結晶珪素製造に要する規模の経済性は企業化への障害となる傾向があり、それは投下資本の小さな企業による競争をできなくするか、又は大きな企業体から受ける供給に依存せざるを得なくなるような障害となつてゐる。

従つて本発明の一つの目的は、効率的な小規模操作に本来適した珪素結晶引上げ機に珪素供給材料を供給するための方法を与えることである。

本発明の更に重要な新規な特徴は、中間的結晶引上げ工程のための設備にある。即ち、現在好ましい具体例によれば、液体として付着したままの珪素を直接第一結晶引上げ機へ移し、そこから多

数を貯槽へ送る。貯槽は結晶引上げ装置に結合されているのが好ましい。言及した部材は全て高純度塗化珪素から作られており、従つて液体珪素と接触することになる表面は全て高純度材料から形成されている。これによりこれらの部品は考えられる不純物源になるものから別にされている。

本発明の他の態様として、珪素の触点より高い温度で塗化珪素マトリックスに珪素が付着させる方法が与えられる。その方法は高純度塗化珪素の容器に包まれた高純度塗化珪素粒子のカラムの入った容器を用いて始める。液体珪素を収集するための貯槽と、その貯槽から溶融珪素を結晶引上げ操作へ移すための結合パイプも高純度塗化珪素から作られている。これらの部品は全て加熱され、結晶が成長する塗珪素が液体状態に確実に維持されるようとする。トリクロロシランと水素を塗化珪素粒子の入ったカラムに導入し、トリクロロシランの水素還元を行わせ、珪素を塗化珪素粒子の大きな表面に付着させる。液体珪素を重力により貯槽へ流すことにより収集する。液体移送系によ

りその珪素を結晶引上げ装置の溶融物貯槽へ送る。結晶の棒を液体から成長させる。その棒は非常に高い純度を有する。

本発明によれば、緻化珪素粒子からなるマトリックスを与え、その緻化珪素粒子マトリックスの一部を通して珪素含有ガス混合物の流れを強制的に流し、然も該ガス流が該マトリックスを通過する間該緻化珪素粒子マトリックスを珪素の融点より高く加熱しておき、そして緻化珪素粒子マトリックスの底部で該ガス流から該緻化珪素粒子上に付着した液体珪素を収集する諸工程からなる、珪素含有ガス流から珪素を生成させる方法が与えられる。

凝固した珪素による通過停止をやり易くするように、8字型トラップを用いた液体珪素用の凝固弁が、マサチューセッツ州ハーバードのエヌルヤー・マテリアルズ・コーポレーションから米国エネルギー省へJPL契約955269に基き提出された報告書 "Gaseous Melt Replenishment System" に記載されている。この報告書の著者はD. ジェ

ルの平均粒径を用いるが、10ミルより小さいものから300ミルより大きなものまでの粒径を含めた他の粒径の広い範囲に用いることができる。現在好ましい具体例では、緻化物マトリックスは、珪素付着のための流動化床反応器法から直接緻化させたノジユール(nodule)によつて与えられる。之等のノジユールは従来の方法(例えば塩素又はアンモニアの雰囲気中で1300°Cで加熱する)により平均粒径に依る時間(例えば40ミル粒子に対しては20時間より長い)緻化される。粒子は余り小さ過ぎてはならず、さもないと毛細管効果により露出液体表面積を実質的に減少し、カラムの底から貯槽2へ珪素が重力により連続的に送られる真の供給量が減少することに注意すべきである。逆に粒子の径が大きくなると緻化物マトリックスの縮狭面積は減少する。孔のあいた入口パイプ8を、反応ガス混合物を緻化物マトリックスの中心へ注入するのに用いるのが好ましい。

現在好ましい具体例では、用いられる反応ガス混合物は2~16%のトリクロロシランと、ガス

ウェット(Jewett)その他である。この公けに入手できる報告に記載されているような凝固弁のためのトラップ形態は、本発明を実施する際に用いるのに好ましい。

石英配管を用いた液体珪素移動装置は、数年前にシルテック社(Siltec Co.)から市販された製品中に例示されていると考えられる。

融点より高い温度で珪素の付着を行わせるのに適した材料は緻化珪素である。緻化物るっぽと配管は、参考のためここで述べる同時出願の特許出願(TI-9349)に記載された方法によつて形成される。成長したポリシリコン棒は、シーメンス法によつて形成されたCVD棒よりも良い構造的一体性をもつているであろう。

本発明を付図を参照して記述する。

緻化物るっぽの内部には緻化物粒子のマトリックスが入つている。広い範囲の粒径を用いることができる。なぜなら最適粒径の選択は効率に影響は与えるが、工程の作動性には影響を与えないからである。現在好ましい具体例として、約40ミ

混合物の残りを水素にしたものである。水素はトリクロロシランガスの利用に一層大きな効率を与えるが、水素還元法を用いること厳密に必要なわけではない。別法として、トリクロロシラン又はジクロロシラン及び他のシラン類も、珪素の付着を行わせるのに単に熱分解させればよい。勿論 $\text{SiH}_4$ から $\text{SiCl}_4$ のクロロシラン類の全てを含め、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 等の如き他の塩化珪素化合物が用いられるよう、極めて多種類の他の工程ガスを用いることもできる。他の例として、2~10%の四塩化珪素と残余の水素とを導入ガス流として用いることができる。

緻化物マトリックス6は、好ましくは誘導コイル7によつて加熱されるが、別法として抵抗加熱器を用いてもよい。緻化物マトリックスの温度を1450°Cの近辺に保持されるのが好ましいが、緻化珪素の分解性によつて可能となる珪素の融点より高い範囲内のどの温度でもよい。例えば好ましい温度範囲は1410°C~1620°Cである。圧力は大気圧又はわずかに大気圧より上(数psiの

加圧送)であるのが好ましいが、この因子はもし望むなら広く変えることができる。もし付着する溶融物中に酸素を導入したいならば、加圧した亜酸化珪素を溶融物上の界曲気中へ導入することができる。

塗化物マトリックス粒子及びるつぼが、系の操作中いくらか徐々に分解することが経験されるであろう。塗化物の分解で起される問題を避けるために、いくつかのやり方で工程を任意に修正することができる。第一に分解工程は熱に敏感であり、そのため分解温度は珪素の融点約1100°C以内に保持されるのが好ましい。第二に、塗化物るつぼ及び塗化物粒子のマトリックスは共に高純度塗化珪素から作られるのが好ましい。之は塗化物が分解した時、ガス及び液体珪素を発生し、液体珪素が溶融物中へ送られるからである。第三に、塗化物部品の断面積減少を補うため、塗化珪素の化学的蒸気分解を周期的に用いてもよい。例えば当分野でよく知られているように、アンモニアと珪素含有ガス(例えばシラン、トリクロロシラン、又はテ

トラクロロシラン)の如きガス混合物を約1200°C~1250°Cでるつぼ中に流し、塗化物層を付着させる。これはるつぼ自体には好ましいが、塗化物マトリックス粒子に対しては、古い粒子は徐々に粒径が減少していくので、マトリックスを新しい粒子で單に再充填するのが好ましい方法である。マトリックス粒子へのCVD塗化物付着は、別の反応器で行うことができ、塗化物粒子が单一の塊りへ徐々に固化するのを避けることができる。勿論、例えばHClで予かじめ食刻する短い工程を塗化物付着前に用いるのが好ましい。第四に、上述の如く、珪素の大きな分圧を維持することができるがこれは大きな利点を与えるとは思えない。第五に、分解温度は循環させることができる。即ち、マトリックスへの珪素の付着を融点のすぐ下の温度で行い(例えば融点より20°C下)、周期的にマトリックスの温度を、新たに付着した珪素溶出するよう上昇させる。例えば10か15分で50°C上昇させる。この場合、液体状態で移送する利点が維持されるが、塗化物部品がわずかな時間高温

に曝される。溶融サイクル間の時間間隔は、一つの溶融サイクル中遊離する液体珪素の量を決定するように選択することができるが、これを調節する便利なやり方は、サイクルの各溶融段階が大体一つの引上げ機の充填を与えるように、充分な長さに、サイクルの付着段階を伸ばすことである。

現在好ましい具体例では塗化物粒子マトリックスの入つたるつぼ1のために塗化物成分を用いているが、このるつぼ自体が塗化物からなっていることが必ずしも必要なわけではない。例えば無鉛で支持された塗化珪素るつぼを用いることもできる。しかし高強度特性、高純度、及びマトリックスの塗化珪素粒子に対する反応性を完全にもたないことから、塗化物が好ましい。

塗化物マトリックス6に付着した液体珪素は、重力によりるつぼ1の底部域10へ流下し、この点から液体珪素が、以下に記述する如く、中间的凝固工程又は液体移送・成長工程へ移すために取り出される。

もし中间的凝固が留まれるならば、るつぼの底

部10に収集された液体珪素は、例えば塗化物の第二ルツボ中へ單にしたり落させ、そこで珪素を凝固させる。(珪素が凝固するるつぼは勿論それ自体特別な形をしているのが好ましく、凝固時の珪素の膨張によるるつぼが破壊されることなく、珪素が周囲の不純物と接触しないような形にしておく。)

現在好ましい具体例として、塗化物マトリックスから収集された溶融物は、誘導弁12によつて調節され、液体状態で中间的成長装置14へ選択的に移送される。

誘導弁は従来の金属焼物工場で用いられてきた原理を用いたものであり、半導体材料の分野では見られないものである。誘導コイルが狭くなつた通路に局部的加熱を与えるように用いられており、その狭くなつた通路中で溶解させるか凝固させるか選択できるようになっている。凝固すると珪素は膨張するため、この方法は、膨張通路に対して用いられた材料が塗化珪素の如く全く大きな強度をもつている場合にのみ使用できる。約900°C

より低い珪素は誘導加熱では充分つながらず、従つてそのような場合には含まれている材料と共に凝固していた低温誘導弁の初期加熱を与えるよう火炎或は抵抗加熱器が必要になることにも注意すべきである。

好ましい具体例として、液体珪素は中間的引上げ装置14へ移送する。この装置では多結晶質棒又は単結晶珪素棒を溶融物3から引上げ、これによつて付加的な珪素精製を達成する。この精製は、当分野で知られているように、通常結晶成長に伴われる不純物の凝縮の結果である。Fe, Na, P, Cu, Cの如き種々の認められない不純物は、棒4中に引き出されるよりは溶融物中に優先的に残されるので、現在好ましい具体例では、残渣を中間的引上げ機溶融物3から周期的に残渣廃棄所5へ棄てるため、付加的な誘導弁16を用いる。完全に従来の方法によつて引上げられる棒4は、純粋な単結晶珪素棒の場合に可能になる速さより実質的に速く引上げることができる。しかし、棒の引上げが速い程、不純物凝縮は悪くなるであろう。

な濃度にドープ剤を導入することができる。即ち、一般に認められているように、大きな濃度でドープ剤を含有する単結晶の珪素を引上げたい場合、結晶成長中の不純物凝縮効果というものは、溶融物中の珪素の濃度が一つ以上の結晶を溶融物から引上げるに従つて変化していくことを意味する。溶融物は、次々に結晶が引上げられるに従つて不均衡的に枯渇していくので、溶融物中のドープ剤の補充も不均衡的にやるべきである。即ち、溶融物に次々に添加されていく夫々の珪素は、ドープ剤が結晶へ凝縮するか又は溶融物へ凝縮するかに依り、則ちドープ剤の凝縮係数が1より大きいか又は小さいかに依つて、含まれるドープ剤の割合が次第に高くなるか又は低くなるようにすべきである。本発明は、ドープ剤含有量が同じでない初期供給材料を溶融物に与えることにより、引上げられる最終結晶の均一なドーピングを達成する便利な方法を与えるものである。即ち、凝縮係数の大きさがどうであれ、引上げられる多結晶質珪素棒の断片を、それらが引上げられたのと同じ順序で供給材

更に棒4は真性（intrinsic）珪素である必要はなく、この段階でドープされていてもよい。例えば小さな濃度に珪素或は磷を中心的引上機溶融物3へ容易に添加することができる。この場合に、多結晶質棒4は、当分野でよく知られているように、凝縮効果により、その長手方向に沿つた不純物の漸次移行を伴なつて引上げられるであろう。この棒に沿つた不純の漸次移行は、実際に再充填可能な引上げ機のための供給材料として用いるのに適らしい。

例えばハムコ（Hamco）CO2000RC型の如き再充填可能な結晶引上げ機を、結晶が引上げられる溶融物を、再充填棒によつて再充填するために配備する。そのような再充填棒は円筒の形をしているのが好ましい。上昇した温度で特に取扱いが便利なように、再充填棒は大きな内部圧力をもたないので好ましい。本発明により引上げられる多結晶質棒を用い、その棒を小片に切断又は碎くことにより、再充填可能な引上げ機に用いるための一連の再充填棒が得られ、それにより累進的

料として用いる。即ち種子端部に最も近い断片は最初の再充填棒として用いる。これにより、ゾーンレベリング（zone levelling）法によつて実現される場合に匹敵するドーピングの均一性が、本発明で教示されるように、ドープ剤含有量が漸次変化している再充填棒を用いて結晶成長させることにより達成される。

本発明の具体例により、中間的段階の引上げ機によつて引上げられた棒は、かなりの濃度の塩素を含む典型的に応力のない結晶子粒径の大きなポリシリコン（polysilicon）であるので、之等の棒は機械的に強く、非修正シーメンス法によつて製造された応力の加わつた棒と違つて、安全に取扱うことができる（手又は機械で）。

酸化珪素マトリックスを溶融珪素は偏らし、珪素の珪素中への溶解度は既定されているので、酸化物マトリックスは長い時間に亘つて液体珪素の基材として存続すると思われる。全体が露出された酸化珪素マトリックス及び容器を1400°Cより高い温度へ加熱することが物理的に可能である

ことを、珪素部品のその場での反応結合又は炭化及び反応器のCVD被膜（例えば反応器が不注意により汚染した場合）を行うのに利用することができる。トリクロロシランと水素の供給材料へ珪素を適当な量添加することは、高温珪素流によつて炭化珪素格子体の溶解を制限するのに役立つ。

$5 \times 10^{15}$  原子/cc の水準で珪素が飽和し、ppb の水準の近く他の全ての原子が除かれた固体珪素棒がこの方法で得られる。

中間的導結晶化及び精製工程のための引上げ機へ液体を移送することは主たる新規な点であり、それによつてエネルギーが保存され、現存の結晶引上げ液へ導入するのに最も望ましい生成物が形成される。多結晶質珪素よりもむしろ単結晶質珪素を、更に精製する工程中この位置で成長させることができ、その場合、多段液体移送位置を用いるのが好ましい。即ち、合理的な大きな單一の炭化物マトリックスによって生ずる珪素の体積速度は、従来の引上げ機によつて高品質の結晶として引上げられる珪素の体積速度の数倍になること

があり、従つてマトリックス6の全能力を利用するため、いくつかの異なる形状の井1,2を任意に用いて溶融珪素をいくつかの異なる形状の中間的引上げ機1,4へ与えるように用いる。棒の成長により充分高い濃度の不純物がつぼ中に生じた後、つぼの熱的井を開いて溶融物残渣を排出する。液体移送系（之も炭化珪素から作られている）を通してつぼを再充填することが、反応器から溶融物を連続的に取り出して行われる。

斯様に、本発明は半導体級の大きな珪素を形成させるための方法の利点を与えるものであり、その方法で高純度の珪素が製造される。

本発明は、大きな珪素の形成を、不純物を吸収する大きな表面積を有する中間的段階を用いずに、多結晶質又は単結晶質珪素の固体塊へ直接進行させることができる更に別の利点を与える。

本発明は半導体級珪素の製造のための非常に小さな生産量のプラントを経済的に形成することができる更に別の利点を与える。

本発明は、むしろ高価な高度に純粋にした導入

ガス（トリクロロシランその他）を非常に効果的に用いる更に別の利点を与える。

本発明は、先行する段階のための種子導入を与るために、生成した大きな材料を再循環する必要をなくす更に別の利点を与える。

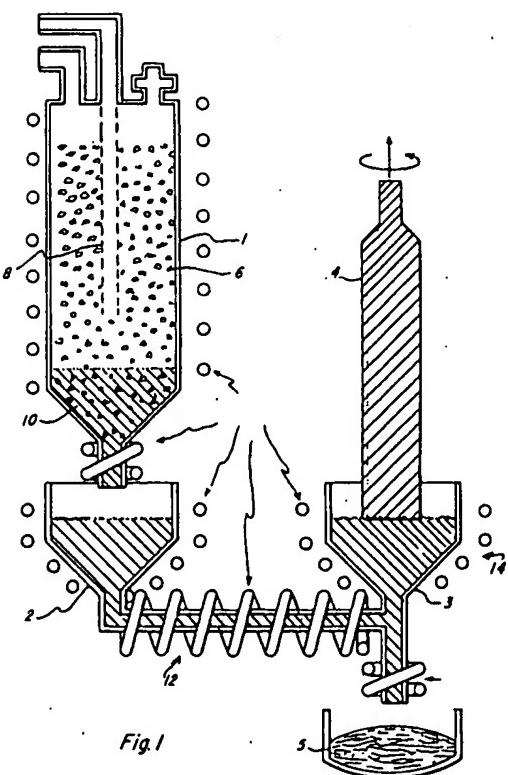
本発明の方法を実施するのに成多くの修正や変更を用いてもよいことは当業者に明らかであろうが、それは特許請求の範囲に明確に記載された以上に本発明を限定するものではない。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、高表面積炭化珪素マトリックスに液体珪素を付着させ、珪素を収集し、中間的引上げ機へ移送し、ポリシリコン棒を成長させるための装置の概略図である。

代理人 沢村 勉

図面の内容(内容に変更なし)



## 手続補正書(自発)

昭和59年2月9日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和58年特許願第 241800号

## 2. 発明の名称

珪素含有ガスからの珪素生成方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名 テキサス インスツルメンツ  
(名 称) インコーポレイテッド

## 4. 代理人

居 所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビルディング331  
電 話 (211) 3651 (代表)

氏 名

(6669) 浅 村

## 5. 補正命令の日付

昭 和 年 月 日

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

明細書



## 8. 補正の内容 別紙のとおり

明細書の添書 (内容に変更なし)

## 手続補正書(方式)

昭和59年4月4日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和58年特許願第 241800号

## 2. 発明の名称

珪素含有ガスからの珪素生成方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名 テキサス インスツルメンツ インコーポレイテッド  
(名 称)

## 4. 代理人

居 所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビルディング331  
電 話 (211) 3651 (代表)

氏 名

(6669) 浅 村



## 5. 補正命令の日付

昭和59年3月27日

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

明細書 (内容に変更なし)

## 8. 補正の内容 別紙のとおり